(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-97901 (P2001-97901A)

(43)公開日 平成13年4月10日(2001.4.10)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C 0 7 C 27/00	3 1 0	C 0 7 C 27/00	310
37/08		37/08	
39/04		39/04	
45/53		45/53	
49/08		49/08	E
	審査請求	未請求 請求項の数12 OL	(全 6 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2000-294583(P2000-294583)	(71)出願人 599108770	
		フェノールヒ	エミー フェルヴァルトゥン
(22)出願日	平成12年9月27日(2000.9.27)	グスゲゼルシ	ママト ミット ペシュレン
	* **	クテル ハフ	ワツング
(31)優先権主張番号	19946887.7	ドイツ連邦共	和国 グラートペック デヒ
(32)優先日	平成11年9月30日(1999.9.30)	ェンシュトラ	ナーセ 3
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)	(72)発明者 ヴェルナー	ポンペツキー
		ドイツ連邦共	和国 ドルステン ヘルヴェ
		ーク 156	アー
•		(74)代理人 100061815	
		弁理士 矢野	F 敏雄 (外4名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェノール、メチルエチルケトン及びアセトンの製造方法

(57)【要約】

【課題】 クメンー及びsーブチルベンゼンを含有する混合物の酸化及び酸化の際に生じたクメンー及びsーブチルベンゼンヒドロペルオキシドのホック分解によりフェノール、MEK及びアセトンを、全体で利用可能な生成物に関して改善された収率で製造する方法を提供すること

【解決手段】 フェノール、メチルエチルケトン及びアセトンを製造するにあたり、sーブチルベンゼン及びクメンを含有する混合物を分子酸素を含有するガスで酸化し、酸化の際に生じたsーブチルベンゼンヒドロペルオキシド及びクメンとドロペルオキシドをホック分解する方法において、sーブチルベンゼン及びクメンを含有する混合物中のクメン含有量が3~15質量%であることを特徴とするフェノール、メチルエチルケトン及びアセトンの製造方法。

7/7/2006, EAST Version: 2.0.3.0

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール、メチルエチルケトン及びアセトンを製造するにあたり、sーブチルベンゼン及びクメンを含有する混合物を分子酸素を含有するガスで酸化し、酸化の際に生じたsーブチルベンゼンヒドロペルオキシド及びクメンとドロペルオキシドをホック分解する方法において、sーブチルベンゼン及びクメンを含有する混合物中のクメン含有量が3~15質量%であることを特徴とするフェノール、メチルエチルケトン及びアセトンの製造方法。

【請求項2】 混合物中のクメン含有量が3~10質量 %である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 混合物中のクメン含有量が5~10質量 %である、請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記の混合物がそれぞれ高い純度のsーブチルベンゼン及びクメンからなる、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 酸化を100~140℃の温度で、1~20bar (絶対)の圧力で行う、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 分子酸素を含有するガスが空気である、 請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 酸化生成物を分解の前に蒸留によりs-ブチルベンゼン又はクメン又はその両方の分離により濃縮する、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法

【請求項8】 分離されたs-ブチルベンゼン又はクメン又はその両方を再び酸化反応に供給する、請求項7記載の方法。

【請求項9】 分解混合物が均一である、請求項1から 30 8までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】 分解を酸触媒作用により行う、請求項 1から9までのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】 酸触媒として硫酸を用いる請求項10 記載の方法。

【請求項12】 アセトフェノンを分解生成物混合物から単離する、請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、s - ブチルベンゼンヒドロペルオキシド及びクメンヒドロペルオキシドを含有する混合物のホック分解(Hocksche Spaltung)によりフェノール、メチルエチルケトン(省略形:MEK)及びアセトンの製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】フェノールは広範囲の用途を有する重要な化学原料である。フェノールは溶剤としての使用の他に、特にフェノール樹脂、ビスフェノールーA、€-カプロラクタム、アジピン酸、アルキルフェノール及び可 50

塑剤の製造のために使用される。

【0003】フェノールを適当なヒドロペルオキシドのホック分解により製造することは公知である。この場合、ヒドロキシ化合物としてのフェノールの他に併産品(Koppelprodukt)としてカルボニル化合物が生じ、このカルボニル化合物は経済的理由から適当な利用を示さなければならない。

【0004】フェノールは今日では主にクメンヒドロペルオキシドのホック分解により得られ、その際、併産品10としてアセトンが生じる。アセトンは同様に多様な使用可能性があり、つまり例えば溶剤として又は特にメチルメタクリレートの製造のために使用される。

【0005】フェノール及びアセトンの製造のためのい わゆるこのクメン法の場合、まずクメンを特に空気又は 酸素で酸化させクメンヒドロペルオキシドにし、このク メンヒドロペルオキシドは未反応のクメンの分離により 通常60~85質量%まで蒸留により濃縮した後、引き 続き触媒として有利に硫酸を用いる酸触媒作用のもとで フェノール及びアセトンに分解される。クメン法に関す る包括的知識は、例えばWeissermel/Arpe, Indstrielle Organische Chemie,第2版, Verlag Chemie,1978又はU llmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vo 1. A 19, p. 302 ff., VCH Verlaggesellschaft, 1991 に記載されている。このクメン法の新規の更なる展開 は、特にクメンヒドロペルオキシドー分解の分野及び副 生成物の生成及びエネルギー消費の減少のための分解生 成物の後処理に該当する、例えばEP-0589588 A1、EP-0670296A1又はWO97/069 05参照。

【0006】公開明細書のEP-0548986A1 は、フェノール及び併産品としてメチルエチルケトン (省略してMEK)の製造方法において、s ープチルベ ンゼンを酸化してsーブチルベンゼンヒドロペルオキシ ドにし、このsーブチルベンゼンヒドロペルオキシドの ホック分解によりフェノール及びMEKにする製造方法 を教示している。MEKはアセトンと共に工業的に重要 なケトンの一つであり、これは特に塗料及び樹脂溶剤と して使用される。EP-0548986A1において出 発材料として、主にエチルヒドロペルオキシド、カルボ ン酸及びフェノール不含の又は主にスチレン性化合物不 含の又はメチルベンジルアルコール不含の s -ブチルベ ンゼンを使用することが提案されている。この使用材料 にあわせた特別な付加的処理工程を有する適当なプロセ スの実施により、特に不所望な副生成物の分離の改善が 達成される。それにより、酸化速度に不利な影響を及ぼ さずに未反応のs-ブチルベンゼンを酸化工程に返送で

【0007】公開明細書のEP-0578194A2 も、s-ブチルベンゼンからのフェノール及びMEKの 製造方法に関している。通常の方法工程である酸化、濃 3

縮及び分解に引き続き、特別な処理工程、特に蒸留によ り分離されたMEKフラクションのアルカリ洗浄工程を 有する方法が記載されており、それにより高純度のME Kが得られる方法が記載されている。

【0008】米国特許第4532360号明細書から は、s-ブチルベンゼンからフェノール及びMEKの製 造のためにも使用できる直接的な1工程の方法が公知で ある。この場合、sーブチルベンゼンの酸化は臭化水素 又は塩化水素並びに酸化セリウム、トリフェニルボレー ト、ボロントリホスフェート及び水のグループからの少 10 なくとも1種の添加物の存在で実施され、それによりs -ブチルベンゼンヒドロペルオキシドのフェノール及び MEKへの直接分解が行われる。

【0009】1987年5月26日発行の特許公報JP -62-114922は、s-ブチルベンゼンをクメン 又はクメンヒドロペルオキシドの存在で分子酸素含有ガ スで酸化することによるフェノール、アセトン及びME Kを同時に製造する方法を記載している。JP-62-114922によると、sーブチルベンゼンのsーブチ ルベンゼンヒドロペルオキシドへの酸化は比較的緩慢 で、この酸化はs-ブチルベンゼンに、65~85質量 %のクメンヒドロペルオキシドを含有するのクメンヒド ロペルオキシドー濃縮物5~60質量%、有利に5~3 O質量%を添加することによるか又はs-ブチルベンゼ ンに50質量%を上回り、有利に30~70質量%のク メンを添加(その際、質量%の数値はクメンの場合 s -ブチルベンゼンの含有量に対する) することにより著し く促進される。さらに、sーブチルベンゼンの酸化の際 に大量に生じる不所望な副生成物のアセトフェノンの形 ール、アセトン及びMEKの高い収量が達成される。酸 化自体は90℃~145℃の温度で、2~21bar (絶対)の圧力で行われる。JP-62-114922 からの方法のもう一つの利点は、酸化速度のsーブチル ベンゼン中のイソブチルベンゼン含有量への依存性が減 少することにある。

【0010】本発明のきっかけとなる若干の研究が示し ているように、この方法の場合、酸化の間に反応混合物 のクメン成分もしくはクメンヒドロペルオキシド成分に よって多量のジメチルフェニルカルビノールが生成され 40 る。同時に、酸化において生成されたs-ブチルベンゼ ンヒドロペルオキシドの特定の割合の分解により2-フ ェニルブタノールが生じる。両方のアルコールはヒドロ ペルオキシドの酸触媒による分解の際に相応するスチレ ン化合物のαーメチルスチレン、フェニルブテンー2及 びフェニルブテン-1に変換され、その際、この高い濃 度のスチレン化合物は著しい残留物の発生が生じる。こ れはスチレン化合物から生成されるダイマー及びαーメ チルスチレンとフェノールもしくはフェニルブテンとフ

ールの発生の増大から生じる。このJP-62-114 922による方法は、つまり前記の割合のクメン又はク メンヒドロペルオキシドをs-ブチルベンゼンに添加す ることにより酸化速度が改善されかつアセトフェノン形 成は抑制されるが、それにより他の副生成物が増加し、 この副生成物はアセトフェノンとは異なり、どんな場合 でも残留物として費用をかけて廃棄しなければならな い。ダイマーのスチレン性化合物とは反対に、通常のク メン法の場合にはアセトフェノンを有用生成物として単 離し、市販することも通常である、例えばUS-455 9110又はRoempp Lexikon Chemie, 10. Auflage, Ba nd 1, 1996 (見出し語:アセトフェノン)参照。従っ て、高いアセトフェノン含有量はダイマーのスチレン性 化合物の高い含有量とは異なり必然的な不可避な欠点で あるとはいえないが、これら全ての副生成物はフェノー ル、MEK及びアセトンの収率を低下させ、それにより これらを原則的にはできる限り少ない範囲内で形成させ るのが好ましい。

[0011]

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題 は、クメンー及びsーブチルベンゼンを含有する混合物 の酸化及び酸化の際に生じたクメンー及びsーブチルベ ンゼンヒドロペルオキシドのホック分解によりフェノー ル、MEK及びアセトンを、全体で利用可能な生成物に 関して改善された収率で製造する方法を提供することで あった。

[0012]

【課題を解決するための手段】前記課題は、本発明によ り請求項1に従って、クメン及びsーブチルベンゼンを 成は減少される。従って、短時間に有用生成物のフェノ 30 含有する混合物を分子酸素を含むガスを用いて酸化し、 酸化の際に生成されたクメンヒドロペルオキシド及びs ブチルベンゼンヒドロペルオキシドのホック分解する ことによりフェノール、MEK及びアセトンを製造する にあたり、クメン及びsーブチルベンゼンを含有する酸 化混合物中のクメン含有量が3~15質量%であること を特徴とするフェノール、メチルエチルケトン及びアセ トンの製造方法により解決される。有利には、この混合 物中のクメン含有量は3~10質量%、特に有利に5~ 10質量%である。この混合物は有利にクメン及びs-ブチルベンゼンだけからなる.

【0013】意想外に、JP-62-114922と比 較して、本発明の場合、sーブチルベンゼン酸化の際に より高い酸化速度を達成するために、クメンをsーブチ ルベンゼンへ少量で添加することで十分であることが見 出された。同時にわずかなクメン添加により副生成物ス ベクトルは有利に影響される。すでに述べたように、若 干の研究によりクメンー及びsーブチルベンゼンを含有 する混合物の酸化の際に、生成したクメンヒドロペルオ キシドの分解によりかなりの量のジメチルフェニルカル ェノールとの(継続)反応で生成されるアルキルフェノ 50 ビノールが生成し、このジメチルフェニルカルビノール

20

は残留物発生に対して特に重要である、それというのも 引き続く酸触媒によるヒドロペルオキシドの分解におい て反応して市場価値のない副生成物、例えばダイマーの スチレン化合物及びアルキルフェノールが生じ、それに より純粋な収量の損失を意味し、これらはせいぜい熱的 に利用することができるにすぎないためである。本発明 により酸化の際の減少されたクメン添加により、従って わずかなクメンヒドロペルオキシド含有量により、酸化 生成物中のカルビノール含有量及びひいては結果として 廃棄しなければならない市場価値のない副生成物の発生 10 を減少させる。従って、本発明によるとクメンヒドロペ ルオキシドを酸化反応混合物へ直接添加することも望ま しくない。わずかなクメン含有量の結果、JP-62-114922からの反応結果と比較して反応条件に応じ て著しいアセトフェノン形成が生じることができる。こ のことは一般に受け入れられる、それというのもアセト フェノンは、クメン法から当業者に公知の方法で、ホッ ク分解からの生成物流の後処理により単離でき及び有益 に市販されるためである。本発明による方法の適用によ り、フェノール、アセトン及びMEKについての収量が 全体で低下するのと同程度の量のアセトフェノンが生成 される場合、アセトフェノンが有用物質として有利に単 離され、その結果使用可能な生成物に関する収量はいず れにせよ向上する。

【0014】アセトフェノンは、特に塗料及び樹脂用の 高沸点溶剤として使用され;これはさらに例えば製剤工 業における合成用の出発物質としても利用される。アセ トフェノンについての供給源はRoempp-Lexikon Chemie, 10. Auflage, Band 1, 1996によると単に、ベンゼンを アセチルクロリド及びアルミニウムクロリドの加熱並び 30 にクメン法における副生成物としての形成である。

【0015】本発明による方法は、クメン及びsーブチ ルベンゼンを含有する混合物の反応の際の製造条件を、 依然として高い酸化速度と共になお熱的にだけしか利用 できない残留物の発生を減少させるように改善する。 【0016】本発明により酸化において使用した、クメ

ン及びsーブチルベンゼンを含有する混合物は、貯蔵タ ンク中に貯蔵できるか又は酸化反応器中へ導入する直前 に別々の供給源から混合することにより製造できる。s ープチルベンゼン又はクメンを含有する物質流を酸化反 40 応器中へ別々に供給し、そこで混合することも可能であ る。それぞれ高純度のクメン及びs-ブチルベンゼンか らなる混合物だけを使用するのが有利である。酸化反応 器として一般にクメン法において公知の気泡塔反応器が 用いられる。この酸化はクメン法と同様に有利に触媒な しで100℃~140℃の温度で、1~20bar (絶 対)の圧力で分子酸素含有ガスの存在で、一般に酸化生 成物中に30重量%までのペルオキシドの総含有量が含 まれるまで行われる。分子酸素含有ガスとして有利に空 気又は酸素が使用される。酸化生成物の残りの成分はペ 50

ルオキシドの他に主に未反応のs - ブチルベンゼン及び クメンが含まれる、それというのも有利に高い純度のs ープチルベンゼン/クメンー混合物が使用されるためで ある。さらに、酸化の際に生成された副生成物が含まれ る。これには、前記したように、特にジメチルフェニル カルビノール、アセトフェノン及び2-フェニルブタノ ールが挙げられる.慣用のクメン法と同様に酸化生成物 流は直接又は中間貯蔵器として容器を介して濃縮ユニッ トへ供給することができ、その濃縮ユニット中で有利に 真空下で未反応のs-ブチルベンゼン及び/又はクメン の分離によりsーブチルベンゼンヒドロペルオキシドの 含有量を65質量%まで及び/又はクメンヒドロペルオ キシドの含有量を10質量%まで高める。分離された5 ブチルベンゼン及び/又はクメンは有利に場合により

さらに浄化した後に酸化工程に返送される。

【0017】濃縮工程からの物質流は、本発明により有 利に均一相中で酸触媒を用いて、有利に硫酸を用いて行 われる分解工程に供給される。ここでsーブチルベンゼ ンヒドロペルオキシド及びクメンヒドロペルオキシドを 反応させて主にフェノール、ME K及びアセトンにす る。適当な分解反応器及び反応条件は、EP-0589 588A1又はWO97/06905から推知すること ができる。分解生成物はこれらの特許明細書の方法と同 様に、若干の他の副生成物の含有量を減少させるために 後温度処理を行うのが有利である。引き続き、有用生成 物のフェノール、MEK及びアセトンを単離するため に、当業者に周知のクメン法と同様の方法で分解生成物 を有利な蒸留による後処理が行われる。この場合、アセ トフェノン含有の高沸点フラクションが生じ、このフラ クションからアセトフェノンは、例えばUS-4559 110による方法により又は高沸点物の熱的クラッキン グ及び蒸留による後処理により単離することができる。 アセトフェノンは残留物を減少させる有用生成物として 得ることもできる。

【0018】本発明による方法は、ここで概説した主要 な方法工程に限定されず、むしろクメン法から公知の全 ての変法は本発明による方法の適性を試験することがで きる。本発明で重要なのは、この場合、酸化速度を高 め、かつ副生成物形成を減少させるために、sーブチル ベンゼン及びクメンを含有する使用混合物を用いた酸化 工程を常に3~15質量%のクメン含有量で維持するこ とである。このように使用物質のsーブチルベンゼン及 びクメンに対して95%を上回る有用生成物のフェノー ル、MEK及びアセトンの分解ー収率を達成することが できる.

【0019】本発明による方法は、次の実施例により詳 説されるが、本発明はこの実施例に制限されない。

【0020】比較例1:s-ブチルベンゼン85質量% 及びクメンヒドロペルオキシド15質量%を含有する混 合物を酸素でサーモスタット制御可能な気泡塔反応器中

7

で酸化させた。反応温度は132℃であった。30分 後、90分後及び120分後に反応器から試料を取り出 し、sーブチルベンゼンヒドロペルオキシド(省略形: BHP)及びクメンヒドロペルオキシド(省略形:CH *果を表1に示した(カルビノールはジメチルフェニルカルビノールを表す)。

[0021]

【表1】

P) 並びに副生成物に関する含有量を調査した。この結*

時間	BHP	CHP	アセト フェノン	プロピオ フェノン	カルビノール	2-フェニル ブタノール
Ħ	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
30	5,15	14,04	0,37	0,01	1,48	0,04
90	14,79	13,32	1,61	0,1	2,74	0,32
120	18,61	13,15	2,37	0,15	3,30	0,61

- 【0022】比較例2:比較例1と同じ条件下で、sーブチルベンゼンと、sーブチルベンゼン含有量に対して50質量%のクメンとからなる混合物を酸化した。試料

※の結果を表2に示した。

[0023]

【表2】

の取り出しは、150分後及び180分後に行った。こ※

時期	ВНР	СНР	アセト フェノン	プロピオ フェノン	カルビノール	2-フェニル ブタノール
分	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
150	6,6	10,46	0,95	0,06	0,85	0,16
180	8,96	13,66	1,51	0,09	1,42	0,27

【0024】例3(本発明):比較例1と同じ条件下で、sーブチルベンゼン95質量%及びクメン5質量%からなる混合物を酸化した。270分後、300分後及び330分後に、酸化生成物中の比較例1で試験した材★

★料の含有量を測定した。この結果を表3に示した。

[0025]

【表3】

時間	BHP	CHP	アセト フェノン	プロピオ フェノン	カルビノール	2-フェニル ブタノール
分	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
270	14,9	1,3	2,06	0,49	0,16	0,49
300	17,4	1,43	2,67	0,17	0,20	0,60
330	19,9	1,58	3,39	0,20	0,26	0,86

【0026】比較例1及び2との比較は本質的に長い酸化時間にもかかわらず酸化におけるカルビノールの含有量は減少し、アセトフェノン生成は適度にだけ比較的多く生じる。従って、本発明による酸化は残留物形成に関して有利に作用する、それというのもアセトフェノンが有用物質として得られるためである。比較例1及び2と比較して、副生成物である2-フェニルブタノール、カルビノール及びプロピオフェノンの概略的割合は比較可☆

☆能なBHP含有量の場合に明らかに低い。

【0027】例4(本発明):比較例1と同様の条件下で、sーブチルベンゼン90質量%及びクメン10質量%からなる混合物を酸化した。300分後及び330分後に酸化生成物中の比較例1で調査した物質の含有量を測定した。この結果を表4に示した。

[0028]

【表4】

時間	ВНР	CHP	アセト フェノン	プロピオ フェノン	カルビノール	2-フェニル ブタノール
#	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
300	19,3	3,33	3,18	0,18	0,52	0,80
330	22,20	3,67	4,18	0,25	0,68	1,08

【0029】比較例1及び2と比較して、本質的により 長い酸化時間にもかかわらず、酸化生成物中のカルビノ ールの含有量は明らかに低い。アセトフェノンを有用物 質として単離する場合、それにより残留物量は持続的に 減少する。

◆【0030】比較例5:例3及び4と同様の条件下で、 純粋なs-ブチルベンゼンを酸化した。330分後に表 5に示した値が測定された。

[0031]

◆50 【表5】

				1.0
時間	BHP	アセトフェノン	プロピオフェノン	2-フェニルブタノール
分	質量%	質量%	質量%	質量%
330	11,3	1,62	0,11	0,40
	L			

【0032】例3及び4と比較して酸化生成物中で約1 1質量%の明らかに減少したs-ブチルベンゼンヒドロ ペルオキシド含有量によって本発明による方法の場合に 高い酸化速度が明らかに証明された。

【0033】例6(本発明):s-ブチルベンゼン95 用いてサーモスタット制御可能な気泡塔反応器中で酸化 した。5.5時間の酸化時間の後に、酸化生成物はGC -分析によりCHP1.14質量%、s-ブチルベンゼ ンヒドロペルオキシド18.5質量%を含有した。この 混合物を引き続き高真空中で濃縮し、その際生じた濃縮*

*物はGC分析によりCHP3. 49質量%及びs-ブチ ルベンゼンヒドロペルオキシド58.18質量%を含有 していた。留出物として生じた炭化水素混合物は、CH Pとして計算して過酸化物を1質量%より少なく含有し ていた。この濃縮物は引き続き50℃で、アセトン中の %及びクメン5%からなる混合物を、132℃で酸素を 10 又はアセトン、MEK、フェノール及び炭化水素からな る試験分解生成物中に溶かした硫酸2000ppmの存 在で単相分解 (einphasigen Spaltung) で分解した。 【0034】分解収率はGC分析の評価によりアセトン について95%を上回り、MEKに対して95%を上回 りかつフェノールに対して95%を上回った。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

CO7C 49/10

// CO7B 61/00

300

CO7C 49/10 CO7B 61/00

300

(72)発明者 オットー ゲルリッヒ ドイツ連邦共和国 グラートベック メス

ターフェルト 3

(72) 発明者 ヴェルナー クラインロー ドイツ連邦共和国 ハルテルン イム ハ ートカンプ 2